

Наноразмерные порошки смешанных гидроксидов металлов подгруппы железа

К. А. Датий^{1,2†}, Е. Н. Зюзюкина^{1,2}, А. Н. Попова^{1,3}, Ю. А. Захаров^{1,2},
В. М. Пугачев², В. Г. Додонов²

[†]zaharov@kemsu.ru

¹Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, пр. Советский 18, 650000, Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет, ул. Красная 6, 650043, Кемерово, Россия

³Кемеровский научный центр СО РАН, пр. Советский 18, 650000, Кемерово, Россия

Методом осаждения гидроксидом натрия из водных растворов солей металлов при контролируемых условиях проведения реакций синтезированы мелкодисперсные порошки смешанных гидроксидов (СГ) железа и кобальта, железа и никеля – прекурсоров наноструктурированных двухкомпонентных и трехкомпонентной систем металлов подгруппы железа. Получены наноструктурированные твердые растворы гидроксидов металлов систем: железо-кобальт, железо-никель и железо-кобальт-никель; определены фазовый состав, структурные параметры, распределение частиц по размерам СГ металлов.

Ключевые слова: наноразмерные системы переходных металлов, фазовый состав, смешанные гидроксиды

Nanopowders of mixed mutual hydroxides of 3d-metal

K.A. Datiy^{1,2†}, E.N. Zyuzykina^{1,2}, A.N. Popova^{1,3}, Yu.A. Zaharov^{1,2},
V.M. Pugachev², V.G. Dodonov²

¹Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS, 18 Sovetskoy Av., 650000, Kemerovo, Russia

²Kemerovo State University, 6 Krasnaya st., 650043, Kemerovo, Russia

³Kemerovo Scientific Center SB RAS, 18 Sovetskoy Av., 650000, Kemerovo, Russia

Ultrafine nanopowders of mixed iron-cobalt and iron-nickel hydroxides are synthesized by deposition of metal salts in aqueous solution by means of sodium hydroxide. The nanopowders are used as precursors for preparing nanoscale powders of mutual metal systems (iron-cobalt, iron-nickel and iron-cobalt-nickel). It is shown the possibility to synthesize nanostructured solid solutions of the metal hydroxides. In addition, phase composition, structural characteristics and the particle size distribution are investigated.

Keywords: nanosystems of 3d-metals, phase structure, mixed metal hydroxides

1. Введение

В работе представлен обзор результатов, полученных при изучении наноразмерных двухкомпонентных и трехкомпонентной систем металлов: Fe - Co, Fe - Ni и Fe - Co - Ni. Ранее установлено [1—5], что процесс получения металлических наноструктурированных порошков систем Fe - Co и Fe - Ni восстановлением водных растворов солей в щелочной среде протекает через ряд последовательных химических стадий. С высокой скоростью протекает стадия формирования наноразмерных промежуточных продуктов - смешанных гидроксидов (СГ) железа и кобальта, железа и никеля и железо-ко-

бальт-никеля переменного состава $\text{Fe}_x\text{Co}_y[\text{Ni}]_{1-(x+y)}(\text{OH})_2$ [6—10]. Эта стадия является определяющей для получения чистых с воспроизводимыми свойствами конечных продуктов — наноструктурированных систем с заданным составом и сложной морфологией частиц.

Помимо этого, в зависимости от пределов взаимной растворимости компонентов, термостабильности и склонности к окислению, СГ металлов превращаются в оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ) с возможностью перехода в шпинельные структуры [8,9,11,12]. Важной задачей является изучение основных химических стадий и построение схемы синтеза наноструктурированных систем Fe - Co, Fe - Ni и Fe - Co - Ni в реакциях жидкофаз-

ного восстановления прекурсоров (солей, комплексов), а также изучение процесса получения промежуточных продуктов в оптимизированных условиях синтеза.

2. Экспериментальная часть

Для получения наноразмерных порошков смешанных гидроксидов железа-кобальта, железа-никеля и железо-кобальта-никеля с общей брутто-формулой $Fe_xCo_y[Ni]_{1-(x+y)}(OH)_2$ использовался метод совместного осаждения щелочью водных растворов солей соответствующих металлов при контролируемых условиях проведения реакций (температура реакционной смеси, закладываемое соотношение реагентов, время синтеза) [8,12]. Применяемый способ относится к прямым методам синтеза и позволяет проводить масштабирование процесса с целью получения большого количества конечного продукта [13]. Химический состав СГ металлов задавался соотношением солей металлов. В качестве солей использовались шестиводные хлориды никеля, кобальта и семиводный сульфат железа квалификации «ЧДА», по ГОСТ 4038-79, 4525-77 и 6981-94, соответственно. Осаждение проводили гидроксидом натрия квалификации «ЧДА», по ГОСТ 4328-77. В силу окисления $Fe[2^+]$ кислородом воздуха особое внимание при получении СГ металлов было направлено на защиту их от кислорода (из окружающей среды). Поэтому синтез при получении двухкомпонентных образцов проводили в инертной атмосфере, с последующей защитой от кислорода тонким слоем глицерина. Получение же промежуточных продуктов при синтезе трехкомпонентной системы проводили на воздухе, без дополнительной защиты.

3. Основные результаты

Фазовый состав и структурные параметры полученных образцов порошков СГ металлов исследовались методом рентгеновской дифракции. Дифрактограммы регистрировали на рентгеновских порошковых дифрактометрах ДРОН-3, ДИФРЕЙ 401 и Bruker D8 Advance в железном фильтрованном излучении (Mn-фильтр). Измерения интенсивности малоуглового рассеяния выполнены на приборе КРМ-1 «на просвет» в железном характеристическом излучении ($\lambda(Fe)=1.89 \text{ \AA}$) подсчетом импульсов в точках в интервале углов от 0.05° до 3° по 2θ (0.002 - 0.35 1/\AA). По кривым малоуглового рассеяния рассчитаны функции распределения частиц по размерам в приближении однородных сфер. Измерения выполнены при одинаковой (в пределах 5%) интенсивности первичного пучка рентгеновского излучения. Для проведения измерений порошкообразные, защищенные глицерином образцы приклеивались тонким слоем ($\sim 100 \text{ мкм}$) к лавсановому окошку кюветы. Массу вещества на единицу поверхности в исследуемых препаратах оценивали по коэффициенту поглощения [14].

Форморазмерные характеристики частиц смешанных гидроксидов металлов оценивались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом

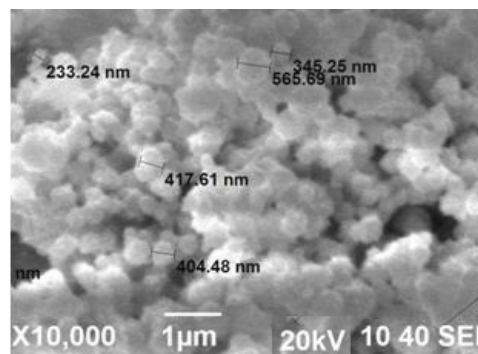


Рис. 1. Электронная микрофотография СГ Fe-Ni.
 Fig. 1. SEM image of iron and nickel mixed hydroxides.

сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390.

Электронные микрофотографии (типичная представлена на рис.1) показывают, что полученные СГ сформированы в виде частиц размерами 250-600 нм, имеющими агломерационную структуру.

На дифрактограммах (рис.2) показано, что в широкой области составов при разных временах формирования СГ железа и кобальта (10 секунд и 10 минут) для них характерны рефлексы на $2\theta=40,6; 47,8$ и $66,1^\circ$. Все рефлексы индицируются в рамках одной гексагональной решетки бруситового типа. Время синтеза СГ существенно не влияет на вид дифрактограмм (ширина, положение, интенсивность рефлексов), но удобнее работать с более плотными образцами, полученными в течение 10 минут.

Из симметричности рентгеновских рефлексов видно, что смешанные гидроксиды железа и кобальта монофазны во всем диапазоне составов и при различном времени их формирования.

Смещение рентгеновских рефлексов в область больших углов с течением времени свидетельствует о том, что СГ металлов нестабильны из-за окисления железа. При высоком содержании железа в СГ наблюдается более заметный сдвиг. Все изложенное говорит о том, что

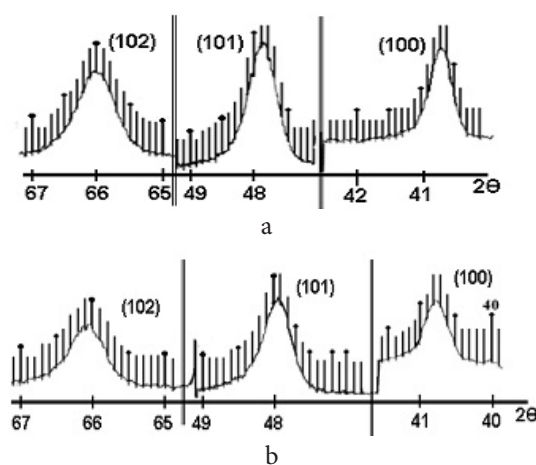


Рис. 2. Дифрактограммы СГ железа и кобальта с 10 секундным (а) и 10 минутным (б) временем формирования для систем Fe-Co (50%Fe-50% Co).

Fig. 2. XRD patterns of iron and cobalt mixed hydroxides (50%Fe-50% Co): (a) – 10 s formation, (b) – 10 min formation.

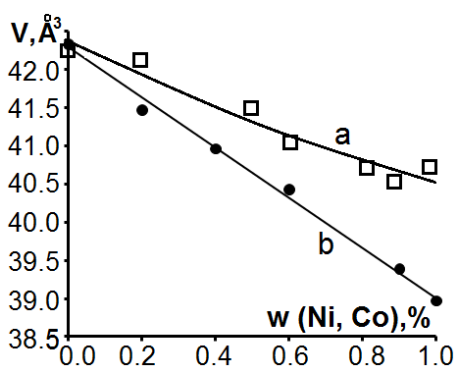


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки СГ от состава системы: (a) – Fe-Co, b – Fe-Ni.

Fig. 3. The dependence of the unit cell volume of mixed hydroxides on system composition: (a) – Fe-Co, b – Fe-Ni.

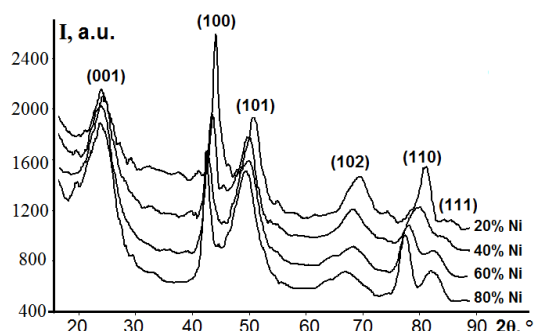


Рис. 4. Дифрактограммы СГ железа и никеля с 10 минутным временем формирования для систем Fe-Ni.

Fig. 4. XRD patterns of iron and nickel mixed hydroxides after 10 min formation.

СГ металлов не стабильны и необходимы меры по их защите при получении, выделении и съемке.

Рассчитанные по рентгенограммам структурные параметры и объемы элементарной ячейки СГ Fe и Co укладываются на прямую зависимости от состава системы Fe-Co (рис.3а).

Небольшой разброс говорит о том, что полученные образцы, несмотря на защиту глицерином от кислорода, при последующей работе с ними в разной степени окисляются, очевидно кислород проникает через защитную пленку глицерина. В результате окисления двухвалентное железо частично переходит в трехвалентное состояние с меньшим размером, что приводит к уменьшению параметров решетки и смещению рефлексов в большие углы.

Из дифрактограмм СГ железа и никеля (рис.4) видно, что при 10 минутном времени формирования в широком

Таблица 1. Размеры частиц СГ железа и никеля

Table 1. Particle size of iron and nickel mixed hydroxides

Содержание железа, мол. %	Weight of iron, mol. %	20	40	60	80
Толщина пластинок, размер по рефлексу (001), нм.	Size on (001) plane, nm	2.5	3.0	3.6	3.7
Размер вдоль пластинок, по рефлексу (100), нм.	Size on (100) plane, nm	13.0	7.5	8.0	8.0

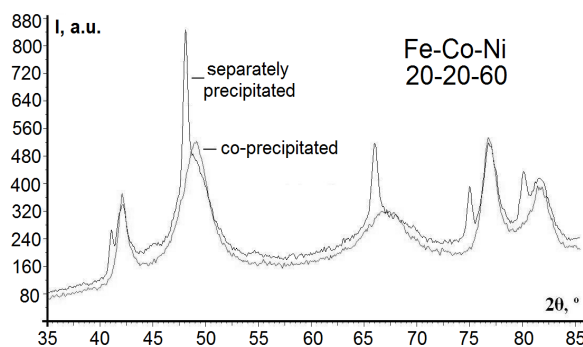


Рис. 5. Дифрактограммы совместно и отдельно осажденных гидроксидов трехкомпонентной системы Fe-Co-Ni.

Fig. 5. XRD patterns of separately and co-precipitated hydroxides of Fe-Co-Ni system.

диапазоне составов регистрируются рефлексы бруситовой структуры в области $2\theta = 40,5 - 41,7$ гр. – рефлекс плоскости (100); $2\theta = 47,6 - 48,3$ гр. – рефлекс (101); $2\theta = 73,6 - 76$ гр. – рефлекс (110); $2\theta = 78,9 - 80,6$ гр. – рефлекс (111).

Были также рассчитаны параметры решетки и на рис.3б приведена зависимость объема элементарной ячейки СГ системы Fe-Ni от их состава.

Слабое взаимодействие между слоями гидроксид-анионов в структурном типе брусита, к которому относятся гидроксиды изучаемых металлов, способствует образованию пластинчатых кристаллитов. Особенно сильно анизотропия выражена у гидроксида никеля, что видно по дифрактограммам (рис.4). Наиболее широким является рефлекс 001, наиболее узким 100. Толщина и размер вдоль пластинок изменяются по мере изменения состава. Оценка размеров по формуле Шеррера в зависимости от содержания железа приведена ниже (Табл.1). Анизотричны также кристаллы трехкомпонентных гидроксидов. Причем также более тонкие пластинки получаются при большем содержании никеля. Например, для состава 20%Fe-20%Co-60%Ni размеры пластинок около $6,4 \times 25$ нм, а для состава 20%Fe-40%Co-40%Ni – $4,6 \times 18$ нм.

Железokoбальтовые гидроксиды более изометричны и более крупны. Их размеры около 20 нм.

Из анализа дифрактограмм промежуточных продуктов для системы Fe-Co-Ni следует, что при совместном

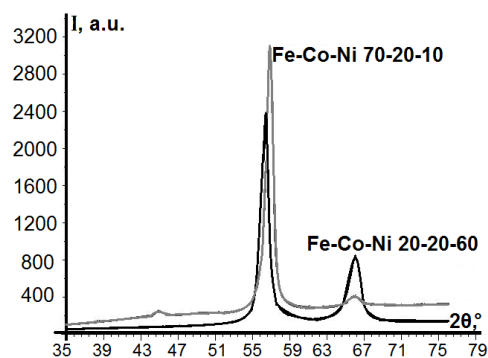


Рис. 6. Дифрактограммы системы Fe-Co-Ni: металл восстановлен из отдельно осажденных гидроксидов.

Fig. 6. XRD patterns of Fe-Co-Ni system: metal was reduced from separately precipitated hydroxides.

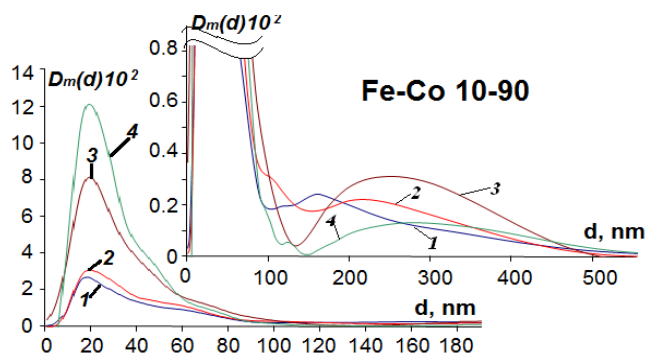


Рис. 7. Массовые функции распределения частиц СГ железа и кобальта по размерам.

Fig. 7. Mass functions of particles size distribution for iron and cobalt mixed hydroxides.

осаждении также формируются смешанные гидроксиды, но без признаков оксидных фаз, хотя при их синтезе защита от кислорода из воздуха не проводилась. Это говорит о большей устойчивости их к окислению по сравнению с СГ двухкомпонентных составов (рис.5). Вероятно, защитную функцию от окисления железа несет никель. При отдельном осаждении СГ на дифрактограммах присутствуют шпинельные пики Fe_3O_4 ($2\theta=45$ и 55 гр.), и гидроксиды в этом случае уже не являются смешанными, а представляют собой оксидно-гидроксидные фазы (ОГФ) (рис.5).

Серия экспериментов была направлена на уточнение возможности получения твердых растворов металлов из отдельно-осажденных ОГФ (рис.6).

Из анализа рентгенограмм полученных образцов (рис.6) такая возможность была установлена. Отсутствие оксидно-гидроксидных фаз говорит о рентгенографической чистоте получаемого металла [14].

По данным МУР, функции распределения частиц по размерам [15] для образцов СГ железа и кобальта, железа и никеля имеют бимодальный характер, с максимумами в разных нанометровых областях (рис.7).

Первый максимум (рис.7) – 20 нм (для СГ железа и кобальта), 5 нм (для СГ железа и никеля) видимо, соответствует усредненным размерам нанокристаллитов, его положение не зависит от состава, защиты образцов и условий проведения синтеза. В области от 100 до 500 нм максимумы функции распределения (рис.7) для СГ соответствует размерам агрегатов, что подтверждается совпадениями их с размерными характеристиками агрегатов, согласно результатов РЭМ (рис.1). В отличие от первого, положение агрегационных максимумов зависит от защиты и условий проведения синтеза.

Закключение

Разработан метод и установлены оптимальные условия получения наноразмерных смешанных гидроксидов железа и кобальта совместным осаждением водных растворов хлоридов железа и кобальта. Установлено, что методом совместного осаждения солей металлов можно получить твердые растворы СГ металлов любого состава. Изучен фазовый состав, определены структурные

параметры СГ железа и кобальта, построена близкая к линейной зависимость объема кристаллической ячейки СГ металлов от их состава. Определены формы и размеры частиц СГ железа и кобальта. Показана возможность получения твердых растворов трехкомпонентных порошков системы Fe–Co–Ni из отдельно осажденных гидроксидов.

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП Кемеровского научного центра СО РАН, при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31648 мол_а и в рамках проекта программы Минобрнауки РФ 64/2014.

Acknowledgements. Work carried out using equipment NBI Kemerovo Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, with the financial support of the grant RFBR № 14-03-31648 mol_a and the draft program of the Russian Federation Ministry of Education 64/2014.

Литература

1. Yu. A. Zaharov, V. M. Pugachev, A. N. Popova. Perspektivny materialy. **6** (1), 249—254 (2008). (in Russian) [Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, А. Н. Попова. Перспективные материалы. **6** (1), 249—254 (2008).]
2. Yu. A. Zaharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov. Polzunovsky vestnik. **3**, 79—84 (2008). (in Russian) [Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов. Ползуновский вестник. **3**, 79—84 (2008).]
3. Yu. A. Zaharov, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, A. N. Popova. Perspektivny materialy. **3** (1), 60—72 (2010). (in Russian). [Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов, А. Н. Попова. Перспективные материалы. **3**, 60—72 (2010).]
4. Yu. A. Zaharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov. Perspektivny materialy. **13** (1), 699—704 (2011). (in Russian) [Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачёв, В. Г. Додонов. Перспективные материалы. **13**, 699—704 (2011).]
5. A. N. Popova, Yu. A. Zaharov, V. M. Pugachev. Materials Letters. **74**, 173—175 (2012).
6. Yu. A. Zaharov, V. M. Pugachev, K. A. Datiy. Herald of Kemerovo state university. **3** (55), 77—80 (2013). (in Russian) [Ю. А. Захаров, В. М. Пугачёв, К. А. Датий. Вестник Кемеровского государственного университета. **3** (55), 77—80 (2013).]
7. Yu. A. Zaharov, A. N. Popova, V. M. Pugachev. Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia. **7** (3), 32—35 (2010). (in Russian) [Ю. А. Захаров, А. Н. Попова, В. М. Пугачёв. Фундаментальные проблемы современного материаловедения. **7** (3), 32—35 (2010).]
8. A. N. Popova. Synthesis and physicochemical properties of FeCo and FeNi nanoscale systems. Avtoreferat dissertacii na soiskanie stepeni kandidata chemicheskikh nauk — PhD-thesis abstract. Kemerovo (2011) 16 p. (in Russian) [А. Н. Попова. Синтез и физико-хими-

- ческие свойства наноразмерных систем Fe-Co и Fe-Ni. Автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. хим. наук. Кемерово (2011) 16 с.]
9. Yu. A. Zaharov, V. M. Pugachev, V. G. Dodonov, A. N. Popova. J. Phys. Conf. Ser. **345** (1), 012024 (2012). DOI: 10.1088/1742—6596/345/1/012024
10. A. N. Popova. J. Phys. Conf. Ser. **345** (1), 012030 (2012). DOI: 10.1088/1742—6596/345/1/012030
11. Yu. A. Zaharov, V. M. Pugachev, A. N. Popova. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. **77** (2), 142—145 (2013). DOI: 10.3103/S106287381302041X
12. K. A. Datiy. Synthesis and physicochemical properties of nanopowders of FeCoNi systems. PhD-thesis abstract. Кемерово (2013) 20 p. (in Russian). [К. А. Датий. Получение и физико-химические свойства наноструктурированных порошков системы Fe-Co-Ni. Автореферат дисс. на соискание ученой ст. канд. хим. наук. Кемерово (2013) 20 с.]
13. V. V. Sviridov, T. N. Vorobyeva. Himicheskoe osajdenie metallov v vodnyh rastvorah. Minsk. Universitetskoe Publ. (1987) 270 p. (in Russian) [В. В. Свиридов, Т. Н. Воробьева. Химическое осаждение металлов в водных растворах. Минск. Университетское (1987) 270 с.]
14. L. M. Kovba, V. K. Trunov. Rentgenofasovy analiz. Moscow State University Publ. (1976) 232 p. (in Russian) [Л. М. Ковба, В. К. Трунов. Рентгенофазовый анализ. М. МГУ (1976) 232 с.]
15. V. G. Dodonov. Zeitschrift fur Kristallographie. **4**, 102 (1991).